

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07134992 A

(43) Date of publication of application: 23.05.95

(51) Int. Cl

H01M 4/86

(21) Application number: 05303488

(22) Date of filing: 08.11.93

(71) Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

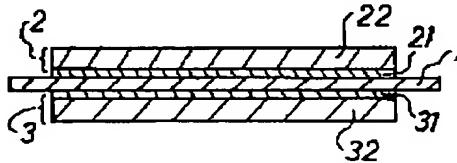
(72) Inventor: ASAOKA MASAHIKO
HAGA TETSUYA
SUZUKI TAKANAO
KAWAHARA KAZUO
ABE KATSUJI

(54) FUEL CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel cell which stably operates even if an operational atmosphere such as quick or local wetting or drying in an electrode or an electrolyte film is varied.

CONSTITUTION: In a fuel cell comprising an electrolyte film 1 made of a solid polymer, an oxygen electrode 2 and a fuel electrode 3 placed on the both sides of the electrolyte film 1, a water absorbing member in at least one gas diffusion layer (at least one of 22 and 33) of the oxygen electrode 2 and the fuel electrode 3 is made of at least one selected from a polar nonelectrolyte polymer, an electrolyte polymer, water absorbent natural fibers, and clay.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07134992 A**

(43) Date of publication of application: **23.05.95**

(51) Int. Cl

H01M 4/86

(21) Application number: **05303488**

(22) Date of filing: **08.11.93**

(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC**

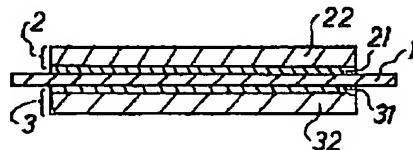
(72) Inventor: **ASAOKA MASAHICO
HAGA TETSUYA
SUZUKI TAKANAO
KAWAHARA KAZUO
ABE KATSUJI**

(54) FUEL CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel cell which stably operates even if an operational atmosphere such as quick or local wetting or drying in an electrode or an electrolyte film is varied.

CONSTITUTION: In a fuel cell comprising an electrolyte film 1 made of a solid polymer, an oxygen electrode 2 and a fuel electrode 3 placed on the both sides of the electrolyte film 1, a water absorbing member in at least one gas diffusion layer (at least one of 22 and 33) of the oxygen electrode 2 and the fuel electrode 3 is made of at least one selected from a polar nonelectrolyte polymer, an electrolyte polymer, water absorbent natural fibers, and clay.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-134992

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 4/86

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁)

(21)出願番号

特願平5-303488

(22)出願日

平成5年(1993)11月8日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 朝岡 賢彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 芳賀 哲哉

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 孝尚

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

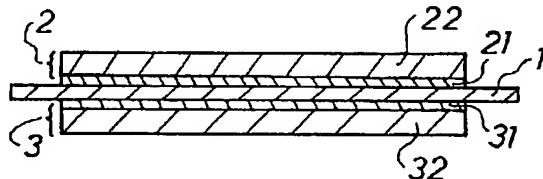
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【目的】 電極や電解質膜における急激なまたは局所的な濡れ、乾燥等の雰囲気の変化に対しても安定して出力する燃料電池を提供する。

【構成】 固体高分子よりなる電解質膜1と、該電解質膜1の両側に配置した酸素極2と燃料極3となりなる燃料電池において、酸素極2または燃料極3のうちの少なくとも一方のガス拡散層(22および32)のうちの少なくとも一方)における吸水性部材が、極性非電解質高分子、電解質高分子、吸水性天然繊維、および粘土鉱物のうちの少なくとも1種よりなる燃料電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子よりなる電解質膜と、該電解質膜の両側に配置した酸素極と燃料極とよりなる電気化学セルを有し、該酸素極および燃料極は、触媒層を有し、該酸素極および燃料極のうちの少なくとも一方は、上記触媒層の外側に配置した、導電性部材と撥水性部材と吸水性部材とよりなるガス拡散層を有する燃料電池において、

上記酸素極および燃料極のうちの少なくとも一方のガス拡散層中の吸水性部材は、極性非電解質高分子、電解質高分子、吸水性天然繊維、および粘土鉱物のうちの少なくとも1種よりなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素を含有するガスと水素等の燃料ガスとを供給することにより電気を発生させる燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水素、メタン等の燃料を利用して電気を発生させるものとして、各種の燃料電池が提案されている。この中で、電解質膜として固体高分子を用いた燃料電池（固体高分子型燃料電池）は、常温に近い温度で作動可能なため電気自動車などの車載動力源として注目をあびつつある。

【0003】 この燃料電池は、固体高分子等よりなる電解質膜が中心にあり、該電解質膜を挟むように一対の電極が配置された電気化学セル（燃料電池単位）を有するものである。一方の電極（酸素極）に空気等の酸素を含有するガスを供給し、他方の電極（燃料極）に水素等の燃料を供給する。燃料ガスは、燃料極で酸化され、電子とプロトンとを生成する。これらが、酸素極にもたらされ、酸素を還元して、水を生成する。このとき、電子は外部回路を、プロトンは電解質膜を通って、燃料極から酸素極に移動する。このようにして、電気エネルギーが外部に取り出される。

【0004】 燃料電池の一対の電極は、それぞれ供給したガスが反応するように添加された触媒を含有する触媒層を有する。さらに、一対の電極のうちの少なくとも一方は、触媒層への供給したガスの拡散および電子伝導を促進するために、触媒層の外側（電解質膜と反対側）に配置したガス拡散層を有する。従って、触媒層は電解質膜側に配置され、ガス拡散層は電解質膜を中心として外側に配置される。なお、ガス拡散層は、触媒層への供給したガスの拡散および電子伝導を促進するためのものであるので、酸素極および燃料極のうちの少なくとも一方に設ければよい。

【0005】 上記ガス拡散層は、導電性部材と、撥水性部材と、吸水性部材とよりなる。このうち、導電性部材は、電子伝導媒体である。燃料電池反応（電気化学反応）の場であるところの、触媒層と、電池の電流取り出

し端子との間の電子の通り道（通路）を確保するものである。該導電性部材が少ないと、電池の内部抵抗が増大して電池電圧の低下をもたらす。

【0006】 また、撥水性部材は、ガス拡散層の細孔（反応ガスおよび生成水の蒸気の通り道（通路））を撥水化して、液体水による細孔の閉塞を抑制し、ガスの通路を確保するものである。これが少ないと、燃料電池反応により生成する水や、電解質膜の加湿のために反応ガス中に添加された水蒸気が電極中で凝縮した場合、反応ガスが触媒層へ供給されるのが妨げられて、極端な電池電圧の低下をもたらす。

【0007】 また、吸水性部材は、電解質膜を加湿する目的で反応ガスに添加される水蒸気や、燃料電池反応で生成する水が電極内で凝縮した場合、これを吸収してガス拡散層の細孔を液体水が閉塞することを防ぐものである。

【0008】 このガス拡散層は、電気化学反応の場である電極中の触媒と電解質との界面へ、電子と、反応ガスまたは生成ガスとの通路を確保するという相反する2つの役割を担っている。すなわち、ガスの通路としては、できるだけ空隙率の高い多孔体（連通孔を有する物）であることが望ましい。一方、一般に空隙率の増加は導電率の低下をもたらすため、実際にはこれらのバランスを考慮した上でガス拡散層の設計がなされる。さらに、燃料電池反応によって電極内で水が生成するが、これが凝縮したもの（凝縮水または液体水）の排出が効率よく行われないと、ガスの通路である細孔（連通孔）が閉塞して、本来のガス拡散層の機能が損なわれる。このようなことは、生成水の凝縮が起きるような比較的低温で生じる。そのため、低温作動がその特長である固体高分子型燃料電池において深刻な問題である。

【0009】 これを防止するため撥水化等の種々の方法が提案されている。

【0010】 例え、電解質膜への給水性を向上させるために、水を保持した親水性あるいは吸水性の多孔質基材（吸水性部材）を電解質膜と接して配置した構造が提案されている（特開平4-95356号公報、特開平4-12462号公報）。

【0011】 これは、電極または電解質膜内の水が過剰となるときは、吸水性部材がこの水を吸引し、ガスの通路となる細孔が水没するのを防ぐ。一方、乾燥空気では、吸水性部材中に含まれる水分が放出され、電解質膜の乾燥を防ぐ。このような水のバッファ的役割の他に、吸水性部材のネットワークが液体水の移動チャンネルとして働き、ガス拡散層内の液体水の移動を容易にし、電解質膜の乾燥やガス通路の水没を抑制する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 上記吸水性部材の材料は、カーボンまたは該カーボンにインプロピルアルコールで処理したものが使用されている。この材料の吸水機

構は、カーボンの表面にあるカルボニル基やヒドロキシ基等の官能基への水分子の吸着による。従って、水の吸収はカーボンの表面に限られる。このため、吸水量はカーボンの表面積によって制限され、放電電流の変動等による電極や電解質膜の急激なあるいは局所的な濡れ、渴きの変化に対応できるほどの十分な吸水量を期待することはできない。

【0013】また、一般に、燃料電池反応は燃料の燃焼反応を利用して発電を行うため、必ず反応副生成物として水が生成する。生成した水が電極内に蓄積して反応ガスの通路を塞いで電圧低下を招くおそれがある。また、固体高分子型燃料電池における固体高分子よりなる電解質膜は、1種のイオン交換膜であり、通常イオン伝導性を発現するために内部に水分子を含有する必要がある。しかし、通電するとイオンと共に含有した水分も移動する。そのため、電解質膜内部で水の不均一が生じ、局所的な乾燥による導電率の低下や水の過剰による触媒層への水の湧き出しが生じる。

【0014】燃料電池の運転条件の設定において、反応ガスの加湿条件やセルの温度等により燃料電池全体としての水の收支を制御することはある程度可能であるが、上記のような局所的な水の收支のアンバランスを回避することは困難である。

【0015】本発明は、電極や電解質膜の急激なあるいは局所的な濡れ、乾燥等の雰囲気の変化に対しても安定して出力する燃料電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体高分子よりなる電解質膜と、該電解質膜の両側に配置した酸素極と燃料極とよりなる電気化学セルを有し、該酸素極および燃料極は、触媒層を有し、該酸素極および燃料極のうちの少なくとも一方は、上記触媒層の外側に配置した、導電性部材と撥水性部材と吸水性部材とよりなるガス拡散層を有する燃料電池において、上記酸素極および燃料極のうちの少なくとも一方のガス拡散層中の吸水性部材は、極性非電解質高分子、電解質高分子、吸水性天然繊維、および粘土鉱物のうちの少なくとも1種よりなることを特徴とする燃料電池である。

【0017】

【作用】本発明における吸水性部材の材料として使用している極性非電解質高分子、電解質高分子、吸水性天然繊維、または粘土鉱物は、いずれも分子内にスルホン基、カルボキシル基、アンモニウム基等のイオン性基、あるいはカルボニル基、ヒドロキシ基、オキシ基等の極性基を持ち、水はこれらに水素結合する形で、分子間または結晶層間に取り込まれることにより吸収される。しかも、材料内部に吸水に有効な多数の親水性基を持つ。これは、従来のカーボン表面にある官能基の親水性を利用した吸水性部材に比べて多量の水を効率よく吸収する。

【0018】このような吸水性の向上により本発明における吸水性部材は、電極または電解質膜において急激な、あるいは局所的な水の生成や乾燥に対しても大きな水のバッファ効果を発揮する。すなわち、ガス拡散層内の水が過剰となるときは、吸水性部材がこれを吸収し、ガスの通路となる細孔が水没するのを防ぐ。乾燥雰囲気では、吸水性部材中に含まれる水分が放出され、電極中の電解質および電解質膜の乾燥を防ぐ。

【0019】また、このような水のバッファ的役割の他に、吸水性部材のネットワークが液体水の移動チャンネルとして働き、ガス拡散層内の液体水の移動を容易にし、電極中の電解質および電解質膜の乾燥やガス通路の水没を抑制する。

【0020】

【発明の効果】本発明の燃料電池は、電極や電解質膜の急激なあるいは局所的な濡れ、乾燥等の雰囲気の変化に対しても安定して出力することができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明をより具体的にした具体例を説明する。

【0022】(具体例) 本発明の燃料電池は、電気化学セル(燃料電池単位)のガス拡散層中の吸水性部材を極性非電解質高分子、電解質高分子、吸水性天然繊維、および粘土鉱物のうちの少なくとも1種より構成したものである。

【0023】電気化学セルは、図1および図2に示すように、中心に位置する電解質膜1と、該電解質膜1を挟むように配置した酸素極2と燃料極3となりなる。酸素極2と燃料極3とは、ともに触媒層21、31を有し、さらに酸素極2および燃料極3のうちの少なくとも一方は、触媒層(21および31のうちの少なくとも一方)の外側(電解質膜1と反対側)に配置したガス拡散層(22および32のうちの少なくとも一方)を有する。従って、触媒層21、31は電解質膜1側に配置され、ガス拡散層(22および32のうちの少なくとも一方)は電解質膜1を中心として外側に配置されている(なお、図1および図2では、酸素極2も燃料極3もガス拡散層22、32を有する。)。上記触媒層は、供給したガスが反応するように添加された触媒を含有するものであり、ガス拡散層は、触媒層への供給したガスの拡散および電子伝導を促進するためのものである。従って、ガス拡散層は、酸素極および燃料極のうちの少なくとも一方に設ければよい。ガス拡散層(22および32のうちの少なくとも一方)は、導電性部材と撥水性部材と吸水性部材とよりなる。

【0024】電解質膜1における固体高分子の種類、電解質膜の形状、および電解質膜の形成方法は、一般的なものでよい。

【0025】また、酸素極2および燃料極3の触媒層21、31における触媒の種類、触媒層の形状、および触

媒層の形成方法についても一般的なものでよい。

【0026】また、酸素極2および燃料極3のうちの少なくとも一方のガス拡散層(22および32のうちの少なくとも一方)における吸水性部材の材料としては、極性非電解質高分子、電解質高分子、吸水性天然纖維、および粘土鉱物のうちの少なくとも1種とする。

【0027】極性非電解質高分子としては、ポリビニルアルコール架橋物(例えば、鐘紡合成化学のスpon・シグナル)、ポリエチレンオキサイド架橋物(例えば、住友化学工業(株)のスミカゲルR-30、明成化学工業(株)のアクアブレン)等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いる。

【0028】電解質高分子としては、架橋ポリアクリル酸ソーダ(例えば、三洋化成工業のサンウェットIM-1000、花王(株)のワンダーゲルやポイズSA-20、住友化学工業(株)のスミカゲルNタイプ、製鉄化学工業(株)のアクアキープ、荒川化学工業(株)のアラソープ、日本触媒化学工業(株)のアクアリックやアクリホープ、昭和電工(株)のUジェリーCP、積水化成品工業(株)のテクポリマーAQ、ダウ・ケミカルのD. W. A. L.、ストックハウゼンのFavor、ナショナルスターのPermasorb)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物(例えば、住友化学工業(株)のスミカゲルSタイプ、イグタグル-Pタイプ)、酢酸ビニル-マレイン酸メチル共重合体ケン化物(例えば、日本合成化学工業(株)のGP)、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体架橋物(例えば、クラレ・イソブレン・ケミカルのKIゲル)、ポリアクリロニトリル系重合体ケン化物(例えば、日本エクスランのエスペック)、デンプン-アクリロニトリル共重合体ケン化物(例えば、日濃化成(株)のWAS、ヘンケル日本(株)のSGP、スーパーアブソーベントのTerra-Sorb)、デンプン-アクリル酸グラフト重合体(例えば、三洋化成工業(株)のサンウェットIM-300)、多糖類-アクリル酸グラフト重合体(例えば、ライオン(株)のライオン・ポリマー)、カルボキシメチルセルロース系重合体のナトリウム塩(例えば、ハーキュレスのAqualon、エンカのAkucell、ダイセル化学工業(株)のジェルファイン、旭化成工業(株)のスーパー・ラブ)等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いる。

【0029】吸水性天然纖維としては、木綿、パルプ等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いる。

【0030】粘土鉱物としては、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等のスメクタイト族の粘土鉱物、バーミキュライト等のバーミキュライト族の粘土鉱物、セピオライト、バリゴルスカイト等の纖維状粘土鉱物等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いる。その中でも吸水性の高い粘土鉱物が望ましい。

【0031】導電性部材の材質としては、各種のカーボンブラック(例えば、Cabot製のバルカン、ライオン製のケッテン、電気化学工業製のデンカブラック等)、黒鉛粉末、カーボンペーパ、カーボンクロス、カーボンフェルト等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いる。

【0032】撥水性部材の材質としては、フッ化炭素系ポリマー(例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリトリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロベン共重合体、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ[アルキル-ビニル-エーテル]共重合体等)、フッ素系界面活性剤、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いる。

【0033】ガス拡散層は、導電性部材と撥水性部材との混合物よりなる成形体と、導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体とを、モザイク状に交互に配列したもの、あるいは導電性部材と撥水性部材と吸水性部材との3種類の混合物よりなる成形体等、どのような形態でもよい。

【0034】例えば、図1および図2に示すように、導電性部材と撥水性部材との混合物よりなる成形体221、321と、導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体222、322とを、モザイク状に交互に配列したガス拡散層22、32がある。これは、導電性部材と撥水性部材との混合物と、導電性部材と吸水性部材との混合物とが別々に配置したものである。配置パターンや成形体の最小単位の形状は、図1および図2の形状に制限されるものではない。

【0035】この形状では、以下のような作用を呈する。

【0036】燃料電池の電極内において、水の凝縮、生成、および蒸散のバランスが局所的に崩れて、余剰の液体水が生じた場合、液体水は、導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体222、322に速やかに吸収される。そのため、ガスの通路である導電性部材と撥水性部材との混合物よりなる成形体221、321の細孔が液体水によって閉塞されるのを防止する。また、吸収された水は導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体222、322を通ってガスの流通する電極背面へ運ばれて気流中に蒸散する。そのため、電極内からの液体水の排出が効率よく進行する。

【0037】また、触媒層21、31や電解質膜1内の電解質が乾燥した場合、導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体222、322に吸収されている水が放出され、触媒層21、31や電解質膜1に供給される。そのため、触媒層21、31や電解質膜1における抵抗の増大を防止する。また、ガス気流によって運ばれてきた加湿のための水蒸気が、電極背面で凝縮液化して

も、導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体222、322を通じて電解質膜1に供給されるので、電解質膜1への水分の供給が効率よく行える。

【0038】導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体の最小単位のサイズは、0.5cm²以下が望ましく、より望ましくは0.05cm²以下がよい。水を多量に吸収した際にはこの部分のガス拡散性が低下するので、最小単位のサイズが大きいと、この部分の中央部において触媒層へのガスの拡散が不十分となり、電池電圧の低下をもたらす。また、最近接の導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体同士の距離は、長すぎないのがよく、5mm以下が望ましい。

【0039】また、導電性部材と撥水性部材と吸水性部材との3種類の混合物よりなる成形体の場合には、以下のような作用を呈する。

【0040】これは、異なる機能を有する少なくとも3種類の部材が混合されたものである。このような混合物よりなる成形体は、微視的に見れば、例えば図3に示すようになる。すなわち、撥水性部材は細孔を有する多孔質であるため、成形体は、撥水性部材中の撥水性の細孔と吸水性部材とよりなる（なお、導電性部材は、撥水性部材および吸水性部材それぞれの中に混合している。）。

従って、作用機構は、上記の導電性部材と撥水性部材との混合物よりなる成形体と、導電性部材と吸水性部材との混合物よりなる成形体と、モザイク状に交互に配列したものと同様である。すなわち、過剰の液体水が生成した場合には、吸水性部材がこれを吸収し、撥水性の細孔が閉塞されるのを防止する。さらに、吸収された水は、吸水性部材が作る連続的なチャンネルを経て、ガスの流通する電極背面へ拡散し、蒸散する。一方、逆に、局所的に電解質膜が乾燥する雰囲気では、吸水性部材中の水分が放出されて電解質膜の乾燥を防ぎ、内部抵抗の増大を抑制する。

【0041】ガス拡散層における上記導電性部材と撥水性部材との配合割合は、真の体積比に換算して導電性部材：撥水性部材=20:1~1:4の範囲が望ましく、より望ましくは10:1~1:1の範囲がよい。導電性部材の量が少ないと、電池の内部抵抗が増大して電池電圧が低下する。一方、撥水性部材の量が少ないと、反応ガスの通路が水で塞がりやすく、塞がった場合には電池電圧が急激に低下する。なお、導電性部材がカーボンであり、撥水性部材がPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）である場合には、真の体積比は重量比とほぼ等しい。また、真の体積比とは、固体内の細孔容積を含まない固体部分のみの体積であり、見かけの体積から細孔容積を差し引いたものである。

【0042】また、導電性部材と吸水性部材との配合割合は、真の体積比に換算して導電性部材：吸水性部材=1000:1~1:1の範囲が望ましく、より望ましくは200:1~2:1の範囲がよい。吸水性部材の量が

少ないと、吸水効果が十分でなく、多すぎると吸水による吸水性部材の体積膨張が影響してガス拡散層の構造維持が困難となる。

【0043】導電性部材と撥水性部材との混合物と、導電性部材と吸水性部材との混合物とをモザイク状に交互に配列する場合には、見かけの全電極面積に占める導電性部材と撥水性部材との混合物の面積の割合はあまり大きすぎないことがよく、望ましくは、60%以下がよい。

10 【0044】また、ガス拡散層の形成は、以下の方法がある。上記の導電性部材と撥水性部材との混合物、導電性部材と吸水性部材との混合物、あるいは3種類の部材の混合物のみを加熱または／および加圧し、成形した成形体をガス拡散層としてもよい。あるいは、これら混合物を多孔性の支持体のポア中に充填または／および表層に積層した（担持した）ものをガス拡散層としてもよい。このような支持体への担持と加熱または／および加圧成形とを併用してガス拡散層を形成してもよい。上記多孔性の支持体としては、公知のカーボンクロス、カーボンフェルト、カーボンペーパ、金属焼結体、発泡金属、または金属あるいは炭素繊維よりなる網等を使用できる。

20 【0045】また、本発明の燃料電池を駆動させる際に、酸素極へ供給するガスは、空気、酸素等の一般的な酸素含有ガスを使用し、また、燃料極へ供給するガスは、水素等の一般的な燃料ガスを使用することができる。

【0046】本発明の燃料電池は、電気自動車、電動船舶、移動体用動力源、ポータブル電源、家庭用発電機の他、あらゆる電力源として利用することができる。

【0047】以下、本発明の実施例を説明する。

【0048】（実施例1）非イオン性の界面活性剤の水溶液に導電性部材としてのカーボン粉末（Cabot製、Vulcan XC-72R、平均粒径30nm）を分散させ、これに撥水性部材としてのフッ素樹脂のディスパーション（ダイキン工業製、ポリフロンTFEディスパーションD-1）を加え、分散混合した。その後、固形分を濾別、水洗し、110°Cで乾燥、粉碎後、不活性ガス雰囲気中、280°Cで焼成、再粉碎して、導電性部材と撥水性部材との混合物粉末を作製した。このとき、カーボン粉末とフッ素樹脂との重量比は、カーボン粉末：フッ素樹脂=3:2となるように調整した。

【0049】吸水性部材としての極性非電解質高分子であるポリエチレンオキサイド架橋物の細粒（平均粒径10μm以下）1重量部を、導電性部材であるカーボン粉末（Cabot製、Vulcan XC-72R、平均粒径30nm）20重量部と混合して、導電性部材と吸水性部材との混合物粉末を作製した。

50 【0050】導電性部材と撥水性部材との混合物粉末

と、導電性部材と吸水性部材との混合物粉末とを等量とり、混合し、エタノールで混練してペーストとした。このペーストをカーボンクロスの両面に塗布し、乾燥して、これをガス拡散層とした。このとき、塗布量は、乾燥後の重量にして 70 mg/cm^2 (両面合わせて) となるようにした。

【0051】このように作製したガス拡散層の片面に、白金微粒子担持炭素粉末と、イオン交換樹脂の溶液（主溶媒が低級アルコールである）との混練物を塗布して触媒層を作製した。このようにしてガス拡散層と触媒層とよりなる電極を2個作製し、それぞれ燃料極と酸素極とした。

【0052】 H^+ 型にイオン交換されたフッ素樹脂系の強酸型陽イオン交換膜（Nafion、DuPont社製）の両面にそれぞれ上記燃料極と酸素極とを触媒層がイオン交換膜に接するようにして重ね合わせ、ホットプレスにより接合して、これを燃料電池単位（電気化学セル）とした。このとき、見かけの電極面積は、両電極とも 144 cm^2 とした。

【0053】この電気化学セルは、図4に示すように、中心に位置する電解質膜1の両側に酸素極2と燃料極3とが配置されており、酸素極2も燃料極3も電解質膜1側に配置した触媒層21、31と該触媒層21、31の外側（電解質膜1と反対側）に配置したガス拡散層22、32とよりなるものである。

【0054】この燃料電池単位を用いて単電池を作製した。この単電池の酸素極に露点 40°C の水蒸気を含んだ空気を2気圧で送り込み、また燃料極に露点 85°C に加湿した水素を1気圧で送り込み、電池温度を 80°C で動作した。その時の電流と電圧との関係を図5に示す。

【0055】また、比較のため、上記導電性部材と吸水性部材との混合物粉末の代わりに、同重量のカーボン粉末をイソプロピレンアルコール中に浸漬して3分間超音波をかけた後に乾燥したものを用いた以外は、上記と同様にして単電池（比較例）を作製した。この比較例の単電池についても上記と同様な条件で動作した。その時の電流と電圧との関係を図5に示す。

【0056】図5より明らかなように、本実施例の単電池は、電流密度の大きい領域で、比較例の単電池よりも高い電池電圧を維持しうることが分かる。

【0057】比較例の単電池が、大電流密度の条件下で電圧低下を示すのは、酸素極側での水生成が電流密度に比例して増大したときに、酸素極内に液体水が蓄積し、ガスの通路を閉塞したためか、あるいは燃料極から酸素極に向かって H^+ とともに移動する水の量が電流密度に比例して増大したときに、燃料極近傍での電解質膜の含水量が低下し、電池の内部抵抗が増大したためと考えられる。

【0058】それに対して、本実施例の単電池では、酸素極での生成水の吸収および気流中への蒸散が効率よく

行われ、さらに、燃料ガス流中に含まれて運び込まれた水分を電極中に吸収し、燃料極近傍での電解質膜まで効率よく供給しているため、電流密度の大きな領域での電圧が向上したためと考えられる。

【0059】（実施例2）吸水性部材としての電解質高分子である架橋ポリアクリル酸ソーダの細粒（平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下）1重量部を、導電性部材としてのカーボン粉末（Cabot製、Vulcan XC-72R、平均粒径 30 nm ）50重量部と混合して作製した導電性部材と吸水性部材との混合物粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして単電池を作製した。さらに、実施例1と同様な条件で電流と電圧との関係を調べた。その結果を図5に示す。

【0060】図5より明らかなように、本実施例2の単電池は、実施例1の比較例よりも、電流密度の大きな領域で電圧が向上していることが分かる。

【0061】（実施例3）吸水性部材としての吸水性天然繊維である紙パルプ1重量部を、導電性部材としてのカーボン粉末（Cabot製、Vulcan XC-72R、平均粒径 30 nm ）10重量部と混合して作製した導電性部材と吸水性部材との混合物粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして単電池を作製した。さらに、実施例1と同様な条件で電流と電圧との関係を調べた。その結果を図5に示す。

【0062】図5より明らかなように、本実施例3の単電池も、実施例1、2と同様、実施例1の比較例よりも、電流密度の大きな領域で電圧が向上していることが分かる。

【0063】（実施例4）吸水性部材としての粘土鉱物であるモンモリナイト1重量部を、導電性部材としてのカーボン粉末（Cabot製、Vulcan XC-72R、平均粒径 30 nm ）2重量部と混合して作製した導電性部材と吸水性部材との混合物粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして単電池を作製した。さらに、実施例1と同様な条件で電流と電圧との関係を調べた。その結果を図5に示す。

【0064】図5より明らかなように、本実施例4の単電池も、実施例1の比較例よりも、電流密度の大きな領域で電圧が向上していることが分かる。

【0065】（実施例5）実施例1で用いたのと同様な導電性部材と吸水性部材との混合物粉末をエタノールで混練し、ペーストとした。図6および図7に示すような、一边が 120 mm の正方形の範囲内に一边が 2 mm の正方形が交互に配列されたモザイク状の格子パターンをスクリーン印刷用メッシュ（基板）上に形成し、これを用いて、上記ペースト221のモザイク状パターンを基板上に形成した。

【0066】これを乾燥した後、実施例1で用いたのと同様な導電性部材と吸水性部材との混合粉末のエタノールペーストを、上記と同様にスクリーン印刷によって基



板上の上記一辺が 120 mm の正方形の範囲内の導電性部材と撥水性部材との混合物ペースト 221 が印刷されていない部分 222 に印刷した。

【0067】さらに、これを乾燥した後、基体から印刷物を剥離し、これをガス拡散層とした。このガス拡散層を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単電池を作製した。さらに、実施例 1 と同様な条件で動作させた。その結果を図 5 に示す。なお、図 6 において 1 は電解質膜、2 2 はガス拡散層である。

【0068】図 5 より明らかなように、本実施例 4 の単電池も、実施例 1 の比較例よりも、電流密度の大きな領域で電圧が向上していることが分かる。これは、酸素極での生成水の吸収および気流中の蒸散が効率よく行われ、さらに燃料ガス流中に含まれて運び込まれた水分を電極中に吸収し、燃料極近傍での電解質膜まで効率よく供給しているため、と考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の具体例における燃料電池の電気化学セルを示す平面図

(7)

特開平 7-134992

12

【図 2】図 1 の II-II 線に沿う断面図

【図 3】本発明の具体例における燃料電池の電気化学セル中のガス拡散層を示す模式図

【図 4】本発明の実施例における燃料電池の電気化学セルを示す断面図

【図 5】本発明の実施例および比較例における燃料電池の電流密度と電池電圧との関係を示す線図

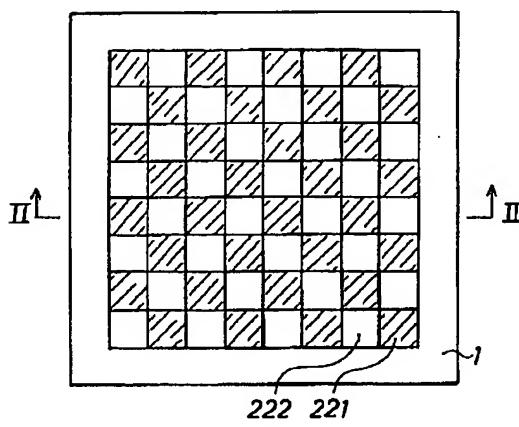
【図 6】本発明の実施例における燃料電池の電気化学セルを示す平面図

【図 7】図 6 中の円 A の拡大図

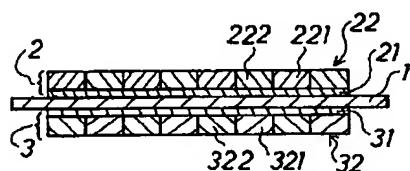
【符号の説明】

1	電解質膜
2	酸素極
3	燃料極
21	触媒層
22	ガス拡散層
31	触媒層
32	ガス拡散層

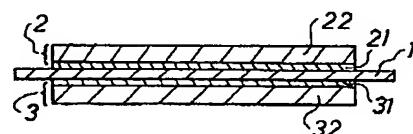
【図 1】



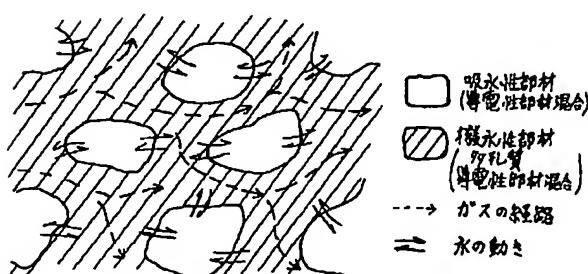
【図 2】



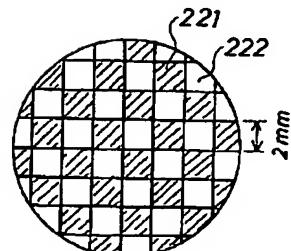
【図 4】



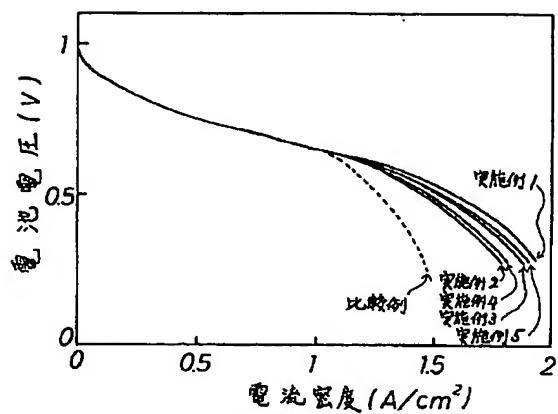
【図 3】



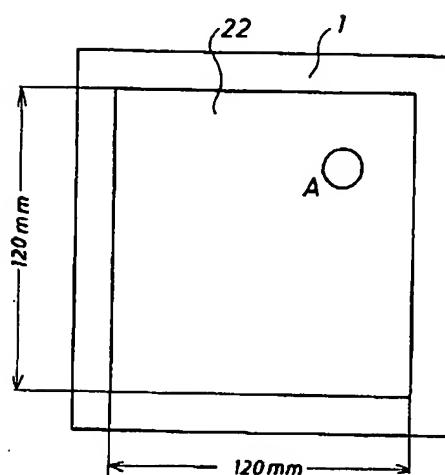
【図 7】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 河原 和生

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 阿部 勝司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内